

Практичне заняття

Тема 6. Базисні набори атомних орбіталей. Орбіталі Слетера-Зенера.

План

1. Поняття про базисні набори атомних орбіталей.
2. Орбіталі Слетера-Зенера.
3. Розрахунок константи екранування.
4. Практичне застосування матеріалу.

Література

1. Слета Л.А., Иванов В.В. Квантовая химия. – Харьков: Фолио, 2007. -476 с.
2. Боженко К.В. Основы квантовой химии. - М.: Российский университет дружбы народов, 2010.- 128 с.
3. Стрижак П.Є. Квантова хімія: Підр. Для студентів вищих навчальних закладів. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2009. -458 с.
4. Курта С.А. Будова речовини: Навчально-методичний посібник. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007. - 162 с.
5. Черановський В.О., Иванова К.Ф. Основы будови речовини. Навчальний посібник для студентів хімічного факультету – Харків: ХНУ, 2003. -121 с.

Варто уявити, що аналітичний вигляд АО багатоелектронних атомів повинен бути близьким до вигляду АО атома Гідрогену. Були запропоновані різні варіанти наближеного опису хартрі-фоківських АО. Одними із найвідоміших і використовуваних є АО Слетера-Зенера:

$$\chi_{nlm} = N_n r^{n^*-1} \exp(-\xi \cdot r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$$N_n = (2\xi)^{n+1/2} \cdot [(2n)!]^{-1/2} \quad \text{- нормований множник;}$$

$$\xi = \frac{Z - S_{\text{екр}}}{n^*}$$

n^* - орбітальна експонента, Z - заряд ядра, $S_{\text{екр}}$ - константа екранування, n^* - ефективне головне квантове число. Кутова частина Y_{lm} має такий зміст, як і в атомі Гідрогену. З наведених виразів бачимо, що для опису АО багатоелектронного атома необхідне знання двох емпіричних параметрів: константи екранування і ефективного головного квантового числа. Величина n^* розраховується за головним квантовим числом за таким правилом:

n 1 2 3 4 5 6
 n^* 1 2 3 3,7 4 4,2

Для визначення $S_{екр.}$ необхідно всі орбіталі атома, що розглядається, розбити на групи, s і p -орбіталі одного періоду становлять одну групу: (1s); (2s2p); (3s3p); (3d); (4s4p); (4d); (4f); (5s5p)...

Константу екранування для даної орбіталі розраховують за сумою екрануючих вкладів кожного електрону в атомі. Величини вкладів знаходять за такими правилами:

1) Для будь-яких електронів, що знаходяться на зовнішніх орбіталях по відношенню до розглянутого, вклад в $S_{екр.}$ рівний нулю;

2) Для кожного електрона цієї ж групи (крім того, який розглядається) вклад рівний 0,35, крім електронів 1s групи, для яких вклад дорівнює 0,30;

3) Для s, p-електронів вклад від всіх електронів з $(n - 1)$ оболонки рівний 0,85, з $(n - 2)$ оболонки і далі – 1,0;

4) Для d- і f -електронів вклад всіх електронів внутрішніх груп (в тому числі s-і p-електронів цієї ж оболонки) в $S_{екр.}$ рівний 1,0.

Наприклад, для визначення констант екранування і орбітальних експонент АО атома Сульфуру запишемо електронну формулу атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ і розіб'ємо орбіталі на групи: $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^6$.

Електрон, що знаходиться на 1s орбіталі екранується єдиним електроном цієї ж групи, тому, враховуючи друге правило, знаходимо:

$$s_{екр.} = 0,3, \text{ звідки } \zeta = 15,7.$$

Електрони наступної групи (2s2p) екрануються двома 1s- електронами і сімома електронами тієї ж групи. Відповідно,

$$S_{екр.} = 2 \cdot 0,85 + 7 \cdot 0,35 = 4,15, \text{ звідки } \zeta = 5,925.$$

Накінець, для зовнішньої електронної оболонки атома Сульфуру маємо

$$S_{екр.} = 2 \cdot 1,00 + 8 \cdot 0,85 + 5 \cdot 0,35 = 10,55, \text{ звідки } \zeta = 1,817.$$

Для запису аналітичної формули, наприклад, $3p_z$ -орбіталі атома Сульфуру врахуємо, що кутова частина цієї хвильової функції характеризується орбітальним квантовим числом $l = 1$ і нульовим магнітним квантовим числом, тобто:

Тоді
$$Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta.$$

$$\begin{aligned} \chi_{3p_z}(S) &= \left(\frac{3(2 \cdot 1.817)^7}{4\pi \cdot 6!} \right)^{1/2} r \cdot \exp(-1.817r) \cdot \cos \theta = \\ &= 1.666z \cdot \exp(-1.817r). \end{aligned}$$

Недоліки АО Слетера-Зенера:

- в них використовується тільки основний член полінома Лягерра;
- слетерські АО неортогональні за головним квантовим числом;

- добре описують хартрі-фоківські АО тільки в деякому діапазоні відстаней від ядра (добре біля ядра і погано на великих відстанях або навпаки).

Останній недолік усувають, коли описують кожен АО багатоелектронного атома двома слетерськими функціями з різними значеннями орбітальних експонент:

$$\chi_{nlm} = N_n \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^*-1} \left\{ \exp\left(-\xi_1 \frac{r}{a_0} \right) + \exp\left(-\xi_2 \frac{r}{a_0} \right) \right\} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Такі функції називають дубель-зета-функціями (DZ), а їх сукупність DZ-базисом АО. Базис DZ- якості зазвичай дає добрий опис хартрі-фоківських АО, але суттєво ускладнює розрахунки. Головним недоліком орбіталей слетерівського типу (STO, *Slater-type orbital*) є той факт, що вони незручні при математичних розрахунках. Інтеграл перекривання АО, побудовані із STO, неможна визначити аналітично, а багаторазове інтегрування приводить до значних затрат часу.

Орбіталі гаусівського типу

На прикладі DZ-функцій показано, що АО може бути описана декількома функціями. В принципі, вигляд тих функцій може бути будь-яким, головна умова, щоб їх комбінація добре описувала хартрі-фоківські АО. Так як МО подаються у вигляді лінійної комбінації АО і для пошуку хвильової функції використовується варіаційний метод Рітца, очевидно, що атомні орбіталі також доцільно описувати лінійним рядом базисних функцій. Вибір базисних атомних функцій є важливим завданням. Цей ряд повинен швидко сходиться, тобто мала кількість функцій повинна апроксимувати АО Хартрі-Фока з доброю точністю. Існують три головні критерії для вибору базисних функцій:

1. Базисні функції повинні давати в основному добре наближення до істинної хвильової функції (біля ядер і на великих відстанях від них).

2. Базисні функції повинні допускати аналітичний розрахунок потрібних інтегралів.

3. Повне число базисних функцій не має бути дуже великим.

Найпоширеніший спосіб моделювання АО полягає у використанні атомних функцій гаусівського типу - GTO (*Gauss-type orbital*):

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_q(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} q \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{qq}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3} \right)^{1/4} q^2 \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{qq'}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} q \cdot q' \exp(-\alpha r^2)$$

Де $q, q' = x, y$ або z .

В найпростішому випадку g_s функції використовуються для опису s-АО, g_x, g_y і g_z - для опису p-АО, а шість функцій g_{qq} і g_{qq}^1 комбінують, описуючи п'ять d-АО і одну s-орбіталь великого головного квантового числа. Також можливий варіант використання п'яти s-функцій xy, yz, xz, z^2 і $x^2 - y^2$ типу.

Гаусові функції легко інтегруються, але і для доброго опису АО потрібно їх декілька, що називаються *примітивними функціями* або *примітивами*. Це призводить до резервного збільшення кількості коефіцієнтів $c_{l,v}$ і порядку алгебраїчних вікових рівнянь. Для подолання цих труднощів деякі GTO групують разом і потім працюють як з однією функцією. Наприклад, базисна функція s-типу може бути подана як:

$$\chi_s = \sum_k d_{s,k} g_{s,k}$$

Де $d_{s,k}$ - фіксовані коефіцієнти, k - лічильник примітивних функцій. В МО розклад всіх примітивних функцій g_s буде входити з одним коефіцієнтом $c_{l,v}$, що зменшує кількість шуканих параметрів вікових рівнянь. Використання різних варіантів контрактації гаусових примітив g привело до появи великого числа базисних наборів, що моделюють АО. Найпоширенішими є схеми *STO-KG* і *M-NPG*, де K, M, N і P - числа, зміст яких розкривається нижче. Коротко розглянемо найпоширеніші базиси.

Мінімальні базисні набори STO-KG

В даному базисі здійснюється подання атомних орбіталей слетерівського типу (STO) у вигляді комбінації K гаусових функцій (звідси і назва базису):

де K може мати значення 2, 3, 4, 5, 6; n і l відповідають головному і орбітальному квантовим числам (наприклад, $X_{l,s}$), гаусова експонента α і коефіцієнт розкладу d - константа. Відповідно до ідей варіаційного методу, чим більше K , тим нижча повна енергія досліджуваної сполуки і менша помилка розрахунку E_{total} . Однак, з ростом K збільшується число двохелектронних інтегралів типу $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ з коефіцієнтом пропорційності $\sim N^4$. Тому компромісним розв'язком є використання мінімального базисного набору STO-3G.

Мінімальний базисний набір економічний з точки зору затрат часу і машинних ресурсів, однак, має деякі недоліки. Головне - це твердість базисного набору, його нездатність підлаштовувати свій розмір в залежності від оточення атома, а також практично сферичний розподіл заряду, особливо для елементів другого періоду, де анізотропія електронної густини може регулюватися тільки набором p -функцій. Вказані недоліки ілюструють результати STO-3G розрахунків міжатомних відстаней деяких сполук (в дужках приведені експериментальні величини і похибки розрахунків Δ):

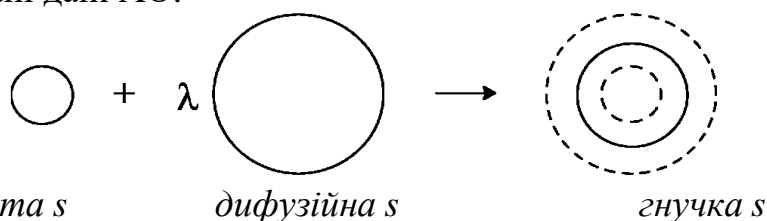
CH ₄ :	$r(\text{C-H}) = 1.083 \text{ \AA} (1.092, \Delta = 0.009)$
SiH ₄ :	$r(\text{Si-H}) = 1.422 \text{ \AA} (1.481, \Delta = 0.059)$
GeH ₄ :	$r(\text{Ge-H}) = 1.431 \text{ \AA} (1.525, \Delta = 0.094)$

C_2H_6 :	$r(C-C) = 1.538 \text{ \AA} (1.531, \Delta = -0.007)$
C_2H_4 :	$r(C-C) = 1.306 \text{ \AA} (1.339, \Delta = 0.033)$
C_2H_2 :	$r(C-C) = 1.168 \text{ \AA} (1.203, \Delta = 0.035)$

Бачимо, що похибка розрахунків закономірно збільшується у ряді гідридів елементів головної підгрупи четвертої групи і при збільшенні кратності зв'язку С-С для найпростіших вуглеводнів. Задовільне відтворення міжатомних відстаней ($|\Delta| < 0.01 \text{ \AA}$) спостерігається для метану і етану, для яких характерний практично сферичний розподіл електронної густини навколо радіуса, в ряді ($C < Si < Ge$) погіршуються результати розрахунків.

4. Валентно-розщеплені базисні набори M-NPG

Найпростішим способом врахування вказаних недоліків є подання АО у вигляді двох валентних функцій однакової симетрії. Одна із них є стиснутийша (*contracted* - скорочений, стиснутий), друга - розмита, дифузійна. На прикладі дубель-зета базисів ми вже зустрічались з таким підходом. Орбітальні експоненти гаусових примітив для стиснутої частини АО суттєво більші. Підбір коефіцієнтів, що визначають вклад кожної компоненти, здійснюється варіаційною процедурою. Таке подання АО забезпечує велику гнучкість базисного набору в залежності від хімічного оточення атомів, на яких локалізовані дані АО:



Аналогічним чином подаються p і d функції. Електрони внутрішньої оболонки не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку, тому АО цих електронів не вимагають розділення на два компоненти. Таке розділення (розщеплення) здійснюється тільки для валентних електронів, тому базисні набори такого типу називаються *валентно-розщепленими*. Наприклад, для атомів $Na - Ar$ використовуються наступні набори s і p функцій:

Внутрішня оболонка	$1s$
Валентно-розщеплені функції	$2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$
	$3s', 3p_x', 3p_y', 3p_z'$ стиснуті
	$3s'', 3p_x'', 3p_y'', 3p_z''$ дифузійні

Прийнято вважати, що електрони внутрішніх АО практично не беруть участь в утворенні хімічних зв'язків, для подання цих АО потрібна велика кількість гаусових примітив. Але внутрішні АО дають найбільший внесок в повну енергію молекули, тому поганий опис таких АО буде приводити до значних похибок розрахунку енергетичних характеристик. В аббревіатурі валентно-розщеплених базисних наборів M-NPG кількість гаусових функцій, що описують внутрішні АО, задається числом M, що приймає значення від 3 до 6.

Стиснута частина валентної функції визначається числом N, як правило рівним 2 або 3. Дифузійна частина валентної функції часто описується

однією гаусовою примітивною. Одним із найпопулярніших і економічних базисних наборів такого типу є 3-21G, в якому АО електронів внутрішньої оболонки апроксимуються трьома гаусовими функціями, $M = 3$. Орбіталі валентної оболонки описуються відповідно двома ($N = 2$) і однією ($P = 1$) гаусовою функцією.

Наприклад, $2p_x$ -орбіталь атома Карбону в базисному наборі 3-21G має вигляд:

$$2p_x(C) = 0.236x \cdot \exp(-3.665r^2) + 0.861x \cdot \exp(-0.771r^2) + \lambda \cdot x \cdot \exp(-0.196r^2)$$

стиснута частина
дифузійна частина

Базис 3-21G в даний час дозволяє розраховувати методом Хартрі-Фока-Рутаана достатньо складні молекули (до 50 - 100 атомів другого періоду) за декілька годин при використанні комп'ютерів типу Pentium-IV. Результати розрахунків в даному базисі закономірно покращуються в порівнянні з мінімальними базисними наборами. Наприклад, міжатомна відстань Si-H в силані відтворюється дуже точно:

$$\begin{array}{lll} \text{CH}_4: & r(\text{C-H}) = 1.083 & (1.092, A = 0.009) \\ \text{SiH}_4: & r(\text{Si-H}) = 1.487 & (1.481, A = 0.006) \end{array}$$

Другим широко використовуваним базисним набором є 6-31G. Ще затратніший, але дуже вдалий підхід до опису валентної орбіталі полягає в розділенні її на три частини, що відрізняються величиною орбітальних експонент. Дуже поширений базисний набір 6-311G, в якому орбіталі валентної оболонки описуються трьома, однією і ще однією гаусовою функцією.

Завдання для закріплення знань

Варіант 1

1. Знайдіть ефективний заряд атомів Cr, La? врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів J, B.

Варіант 2

1. Знайдіть ефективний заряд атомів Zn, Ag, врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів F, Co.

Варіант 3

1. Знайдіть ефективний заряд атомів As, Mo врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів N, Sc.

Варіант 4

1. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів Cl, La.
2. Знайдіть ефективний заряд атомів Ag, Mo врахувавши константу екранування.

Варіант 5

1. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів Se, Mo.
2. Знайдіть ефективний заряд атома Sc, Ce врахувавши константу екранування.

Варіант 5

1. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів J, Sn.
2. Знайдіть ефективний заряд атомів V, Eu, врахувавши константу екранування.

Варіант 6

1. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів Al, In?
2. Знайдіть ефективний заряд атома Sb, Fe, врахувавши константу екранування.

Варіант 7

1. Знайдіть ефективний заряд атомів Cd, Ag врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів Au, Sc.

Варіант 8

1. Знайдіть ефективний заряд атомів: Ce, As, врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів Ba, Zr.

Варіант 9

1. Знайдіть ефективний заряд атомів: *Ge, Pt* врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів *Cd, Zn*.

Варіант 10

1. Знайдіть ефективний заряд атомів *Co, Li*, врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів *Al, Bi*.

Варіант 11

1. Знайдіть ефективний заряд атомів *Zn, Ag*, врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів *Fe, C*.

Варіант 12

1. Знайдіть ефективний заряд атомів *Zr, Ag*, врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів *Fe, Cs*.

Варіант 13

1. Знайдіть ефективний заряд атомів *As, Mg* врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів *Ni, Sn*.

Варіант 14

1. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів *Cr, Li*.
2. Знайдіть ефективний заряд атомів *Au, Mn* врахувавши константу екранування.

Варіант 15

1. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів *Sn, Mo*.
2. Знайдіть ефективний заряд атомів *Se, W* врахувавши константу екранування.

Варіант 16

1. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів *Bi, Pd*.
2. Знайдіть ефективний заряд атомів *J, Sn* врахувавши константу екранування.

Варіант 17

1. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів *Au, Sn?*
2. Знайдіть ефективний заряд атомів *Cu, Tc*, врахувавши константу екранування.

Варіант 18

1. Знайдіть ефективний заряд атомів *P, Sc* врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів *Ca, Au*.

Варіант 19

1. Знайдіть ефективний заряд атомів: *Cd, Zn*, врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атомів *K, Sn*.

Варіант 20

1. Знайдіть ефективний заряд атомів: *Ti, La*, врахувавши константу екранування.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атома *P, Eu*.